

Title of Invention: ELECTROPHORETIC DISPLAY ELEMENT
Publication No.: Japanese Patent Appln. Laid-open
Sho 63 No. 50886 (1988)
Publication Date: March 3, 1988
Application No.: Japanese Patent Application
Sho 61 No. 193983
Application Date: August 21, 1986
Applicant: RICOH CO., LTD.
Inventors: Hisao MURAYAMA
Toshiyasu KAWABATA
Int. Cl⁴: G 09 F 9/37

An electrophoretic display element obtained by pouring into a cell a liquid in which at least two kinds of electrophoretic fine particles having the same electrophoretic polarities and different color tones and electrophoretic speeds from each other are dispersed into colorless dispersion medium having a high insulating property.

The electrophoretic display element makes use of a difference of the electrophoretic speeds between at least two kinds of electrophoretic fine particles. A response speed of the display element is in principle scores of times to hundreds times as fast as conventional ones.

In Figs. 2 (a) and (b), two kinds of electrophoretic fine particles 4a, 4b having the same electrophoretic polarities and the different color tones and electrophoretic speeds are intrinsically uniformly dispersed into the colorless dispersion medium 3' having the high insulating property and low viscosity to form electrical double layers. The two kinds of fine particles 4a, 4b are electrified negative and fine particle 4a has a higher speed than fine particle 4b in this case. The electrophoretic fine particles 4a, 4b are electrically migrated toward a transparent

electrode 1 on a display side when an external electric field is applied by a driving power source 5, wherein fine particles 4a having a higher speed stick earlier to the electrode 1 and then fine particles 4b having a lower speed stick on the stuck particles 4a. At this time the color of 4a is displayed on the display electrode 1 side. Next, if the polarity of the driving power source 5 is reversed, the electrophoretic fine particles 4a, 4b are electrically migrated toward the counter electrode 1' and fine particles 4a stick to the electrode 1' prior to fine particles 4b. That is, the positions of 4a and 4b are reversed, so that the color of 4b is displayed through the colorless dispersion medium 3' on the display electrode 1 side.

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-50886

⑤Int.Cl.⁴

G 09 F 9/37

識別記号

310

厅内整理番号

6866-5C

⑥公開 昭和63年(1988)3月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑦発明の名称 電気泳動表示素子

⑧特願 昭61-193983

⑨出願 昭61(1986)8月21日

⑩発明者 村山 久夫 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑪発明者 川端 利保 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑫出願人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ⑬代理人 弁理士 佐田 守雄

明細書

1. 発明の名称

電気泳動表示素子

2. 特許請求の範囲

1 少くとも一方が透明な2枚の対向する電極と両電極の周縁部内面に配置されたスペーサーとで形成されるセル内に、高絶縁性の着色分散媒中に電気泳動性は同一で、且つ色調及び電気泳動速度が互いに異なる少なくとも2種の電気泳動性微粒子を分散した液を挿入してなる電気泳動表示素子。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明はコンピューター、行先表示板、電子黒板等の各種機器の表示及びメモリーに用いられる電気泳動表示素子に関するものである。

従来技術

コンピューター、行先表示板、電子黒板等の各種機器に用いられる電気泳動表示素子は一般に第1図に示すように少なくとも一方が

透明な2枚の対向する電極1,1と両電極の周縁部内面に配置されたスペーサー2とで形成されたセル内に、高絶縁性の着色分散媒3中に電気泳動性微粒子4として着色分散媒の色調とは異なる色調の顔料微粒子を分散した液を封入して構成されている。なおこの図は電圧印加時(図中5は駆動電源)の断面図で、顔料粒子4は電圧印加、即ち外部電界を受けない状態では前述のように分散媒中に単に分散しているだけであるが、外部電界を受けると、電気泳動を起こし、その電気泳動性(帯電極性)に応じて一方の電極に付着する。表示側の透明電極に付着した時は顔料粒子の色調が表示され、またその反対側の対向電極に付着した時は着色分散媒の色調が表示される。外部電界の極性を反転すれば各表示は逆になる。従つて実際の表示は顔料粒子の色調と着色分散媒の色調との差、即ち色差によるものである。

従来、分散用の顔料微粒子としては着色分

散媒に対し屈折率、屈折力、色差等が大きいことから、酸化チタン、酸化亜鉛等の白色系のものが用いられ、また着色分散媒としてはキシレン、ベンゼン、パークロルエチレン等の高絶縁性低粘度の有機溶媒に、これら溶媒に対する溶解性及び白色顔料に対する色差が大きいアンスラキノン染料（例えばマクロレツクスブルー）、含金属染料、アゾ染料（例えばスーダンプラツク）等の油溶性染料を溶解したものが使用されている（例えば特開昭48-71990号、同48-71991号、同48-71992号）。

しかし從来の電気泳動表示素子においては分散液が着色分散媒中に顔料粒子を分散して構成されるため、顔料粒子も着色分散媒中の染料によつて染浴され、本来の顔料粒子の色が失なわれる結果、大きい色差が得られないという欠点があつた。

このような欠点を低減させる手段として着色分散媒中の染料量を減らすことが考えられ

より、色差の大きい表示が得られ、応答速度がきわめて速く、高電圧を必要とせず、しかも分散液の保存性も優れた電気泳動表示素子を提供することである。

構 成

本発明の電気泳動表示素子は少くとも一方が透明な2枚の対向する電極と両電極の周縁部内面に配置されたスペーサーとで形成されるセル内に、高絶縁性無着色分散媒中に電気泳動極性は同一で、且つ色調及び電気泳動速度が互いに異なる少なくとも2種の電気泳動性微粒子を分散した液を挿入してなることを特徴とするものである。

本発明の電気泳動素子による表示動作はこのような少くとも2種の電気泳動性微粒子の電気泳動速度の差を利用したもので、例えば2種類の電気泳動性微粒子を用いた例で説明すると、第一の電気泳動性微粒子Aと第二の電気泳動性微粒子Bとの電気泳動速度差によつてこれら微粒子A及びBの位置関係が逆転

るが、この場合は顔料粒子が対向電極側に電気泳動した時でも染料の減量により着色分散媒の着色力が弱いため、表示側透明電極から光が透過して顔料粒子の色と着色分散媒の色とが混色する結果、同様に色差の大きい表示は得られない。また表示側透明電極と対向電極との間隔を広げることも考えられるが、この場合は顔料粒子の電気泳動距離が延びるために、電気泳動表示素子としての応答速度が低下する上、高電圧を必要とする等、実用性の点で問題が生じる。

更に從来の電気泳動表示素子においては染料の耐候性が劣ること及び染料中に分散媒に不溶な成分や不純物が含まれることから、長期使用又は保存により着色分散媒中の染料が分解、退色して色差を低下せしめたり、前記不溶成分等が核となつて顔料粒子同志の凝集を起こすという欠点もあつた。

目的

本発明の目的は染料の使用を避けることによ

ることにより表示動作が行なわれる。この場合の逆転時間は電気泳動表示素子の応答速度に相当する。この逆転時間 t_1 は微粒子Aの電気泳動速度を v_1 、微粒子Bの電気泳動速度を v_2 （但し $v_1 > v_2$ ）、微粒子Aの粒径を d_1 、微粒子Bの粒径を d_2 とすれば下式(1)で表わされる。

$$t_1 = \frac{d_1 + d_2}{v_1 - v_2} \quad \dots \dots (1)$$

一方、表示動作、従つて両微粒子A及びBの位置関係の逆転はこれら微粒子A及びBが2枚の電極間を電気泳動中に行なわねばならない。即ち微粒子Aが電気泳動によつて一方の電極から他方の電極に到達する前に前記位置関係の逆転が行なわれねばならない。ここで微粒子Aが一方の電極から他方の電極に到達する迄の時間（横断時間） t_2 は電極間々隔を d とすれば下式(2)で表わされる。

$$t_2 = \frac{d}{v_1} \quad \dots \dots (2)$$

従つて表示動作が行なわれるためには前記逆転時間 t と微粒子 A の横断時間 t_1 との間には下式(3)の関係が成立しなければならない。

$$t < t_1 \quad \dots \dots (3)$$

また以上の式から微粒子 A と微粒子 B との電気泳動速度の関係は下式(4)で表わすことができる。

$$v_2 < v_1 - \frac{v_1(d_1 + d_2)}{d} \quad \dots \dots (4)$$

従つて例えば電極間々隔 d を $50 \mu\text{m}$ とし、

$v_1 = 500 \mu\text{m}/\text{秒}$ で $d_1 = 0.3 \mu\text{m}$ の微粒子 A 及び $v_2 = 200 \mu\text{m}/\text{秒}$ で $d_2 = 0.6 \mu\text{m}$ の微粒子 B を用いた表示素子の場合は(2)式より 3 m 秒の応答速度が期待できる。一方、従来のように電気泳動性微粒子を 1 種類、例えば前記微粒子 A と同じ特性を有する微粒子だけを用いた表示素子(電極間々隔は前記に同じ)の場合には同様に(2)式[電気泳動性微粒子が 1 種類の場合には(2)式と同じ式が成立する。]より 100 m 秒程度の応答速度しか期待できない。

より外部境界を与えると、電気泳動性微粒子 4a, 4b は各々表示側の透明電極 1 に向つて電気泳動し、電気泳動速度の早い微粒子 4a の方が先にこの電極 1 に付着堆積した後、その上に遅い方の微粒子 4b が付着堆積する。この時、表示電極 1 側では電気泳動性微粒子 4a の色が表示される。次に第 2 図(b)に示すように、駆動電源 5 の極性を反転させると、今度は電気泳動性微粒子 4a, 4b は表示電極 1 を離れて対向電極 2 に向つて電気泳動し、電気泳動速度の早い微粒子 4a が電気泳動速度の遅い微粒子 4b を追い越して先に対向電極 2 に付着堆積した後、その上に遅い方の微粒子 4b が付着堆積する。即ち第 2 図においては電気泳動性微粒子 4a と 4b との位置関係が逆転する。従つてこの時、表示電極 1 側では無着色分散媒 3 を通して電気泳動性微粒子 4b の色調が表示される。従つて実際の表示は電気泳動性微粒子 4a と電気泳動性微粒子 4b との色差によるものである。なお電気

以上の事から本発明の電気泳動表示素子は従来品に比べて原理的には数十～数百倍の応答速度が得られることは明らかである。

本発明の電気泳動表示素子を図面によつて説明すると、第 2 図(a), (b)は本発明表示素子の電圧印加時の一例の断面図で、これらの図において電気泳動極性が同一で、且つ色調及び電気泳動速度が互いに異なる 2 種の電気泳動性微粒子 4a, 4b は本来、高絶縁性低粘度の無着色分散媒 3 中に均一に分散され、電気 2 重層を形成している。ここでは 2 種の微粒子 4a, 4b は各々負に帯電し、また電気泳動速度は微粒子 4a の方が微粒子 4b よりも速い例を示している。セル自体の構成は従来と全く同じである。このような電気泳動表示素子において、各々負帯電した電気泳動性微粒子 4a, 4b は、図示していないが、電圧印加前は無着色分散媒 3 中に均一に分散されている。このような状態で第 2 図(a)に示すように、駆動電源 5 (出力電圧は通常 200 V 以下) に

泳動性微粒子 4a, 4b はメモリー効果を有し、外部の駆動電源 5 を除去しても各粒子と各電極面との電気的な鏡像力及びファン・デル・ワールス力のような物理的な付着力によつて各電極面に保持される。

次に本発明で使用される分散液について更に詳しく説明する。まず分散液を構成する電気泳動性微粒子としては分散媒中で電気泳動極性を示す顕料微粒子が使用される。このような顕料の具体例としては白色系のものでは二氧化チタン(ルチル型又はアナターゼ型)、亜鉛華等の無機顕料が、黄色系のものでは黄色酸化鉄、カドミウムイエロー、チタンイエロー、黄鉛等の無機顕料やハンザイエロー、ピグメントイエロー等の有機顕料が、赤色系のものではベンガラ、カドミウムレッド等の無機顕料やシンカシヤレッド Y、ホスタバーミレッド等のキナクリドン顕料、ペーマホントレッド、ファーストスローレッド等のアゾ顕料等の有機顕料が、青色系顕料では群青、

紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー等の無機顔料やフタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー等のフタロシアニン顔料、インダンスレンブルーのようなインダンスレン顔料等の有機顔料が、緑色系のものではクロームグリーン、酸化クロム、ピリジアン等の無機顔料やピグメントグリーン、ナフトールグリーン等のニトロソ顔料、フタロシアニングリーンのようなフタロシアニン顔料等の有機顔料が挙げられる。その他、硫酸亜鉛系、硫酸カルシウム系の無機螢光顔料や、アリリアントスルホラビンFP、ベーシックイエロー-MG、エオシン、ローダミン6G、ローダミンB等の有機螢光顔料で着色したアクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、アルキド樹脂、芳香族スルホンアミド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の粉末からなる有機螢光顔料が使用できる。

以上のような顔料微粒子は電気泳動極性が同一で、且つ色調及び電気泳動速度が互いに

子の電気泳動極性及び電気泳動速度の測定は同一分散媒中、添加剤の不存在下に行なう必要がある。

一方、分散液を構成する無溶色分散媒としては高絶縁性の有機溶媒が使用される。このような有機溶媒の具体例としては。-、m-又はp-キシレン、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、ローヘキサン、クロロブタン、トリクロロエタン、四塩化炭素、ケロシン、シクロヘキシリクロライド、クロロベンゼン、1,1,2,2-テトラクロロエチレン、三塩化ブ化エタン、四弗化二臭化エタン、四弗化二弗化エタン、沃化メチレン、トリヨードシラン、沃化メチル、二塩化炭素、オリーブ油等の単独、又はそれらの混合物が挙げられる。

以上のような分散液には表示の色差、鮮明性等を改善するために必要に応じてポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソ

異なるように2種以上選択使用される。なお電気泳動速度及び電気泳動極性は従来より公知の手段で測定できる。即ち電気泳動速度は例えば測定すべき電気泳動性微粒子を無溶色分散媒中に均一に分散し、この分散液中に2枚の電極板を100μmの間隔に保持した状態で挿入し、これら電極間に10KV/cmの方形波を印加時間を変化させて印加し、電気泳動性微粒子が電極面への付着を開始した印加時間から測定できる。また電気泳動極性はこの時の微粒子の泳動方向から判定できる。いずれにしても電気泳動性微粒子の電気泳動速度及び電気泳動極性はこの材料固有のものではなく、分散媒の種類や界面活性剤の添加によつても変化する場合がある。例えばフタロシアニンブルーは脂肪族炭化水素分散媒中では負極性を示し、正電極側へ向つて電気泳動するが、ハロゲン化脂肪族炭化水素のようなハロゲン系分散媒中では正極性を示し負電極側に向つて電気泳動する。従つて電気泳動性微粒

ルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルエーテル磷酸塩等の界面活性剤を添加することができる。

本発明の分散液を調製するには以上の各成分を通常の分散液、例えばペイントシェーカー、ボールミル、サンドグラインドミル等で分散混合すればよい。

次にこうして得られる分散液を用いて本発明の電気泳動表示粒子を作るには、まず少くとも一方が透明な電極を2枚用意し、一方の電極を固定し、その周縁部に所望の厚さのスペーサー、即ち電極間間隔(通常10~100μm)が得られるようには硬質樹脂粒子のような粒子を分散した熱硬化性接着剤を付着させ、この上に他の電極を重ね、接着剤を硬化させてスペーサーを形成し、これによりセルを形成した後、前記分散液を予めセルに設けられ

た注入口から注射器を用いて注入し、注入口を封じればよい。

以下に本発明を実施例によつて説明する。

実施例 1

第一の電気泳動性微粒子として酸化チタン白色顔料（チタン工業社製クロノスKR-380N）1.5g、第二の電気泳動性微粒子としてコバルトクロムグリーン緑色顔料（東洋顔料社製ノーパグリン）1.0g及びローキシレン（関東化学社製）1.0gをペイントシェーカーで約1時間混合分散して分散液を調製した。次に片面にITO膜を有するガラス電極の前記膜の周縁部に粒径5.0μmのジビニルベンゼン粒子（横水フアインケミカル社製ミクロバールSP-250）を分散したエポキシ樹脂接着剤（三井東亞化学社製ストラクトボンド）を付着せしめ、その上に前記と同じガラス基板のITO膜面を重ね、接着剤を加熱硬化させることにより、表示用セルを作成した。このセルに注射器を用いて予め形成した注入口より前

以上可能であつた。なお予め測定した各顔料粒子の電気泳動性は白色及び緑色顔料粒子共マイナスであり、また電気泳動速度は白色顔料粒子が800μm/秒、緑色顔料粒子が300μm/秒であつた。

比較例 1

コバルトクロムグリーン緑色顔料1.0gの代りにアントラキノン系青色油溶性染料（ペイエル社製マクロレツクスブルーRR）0.1gを用いた他は実施例1と同じ方法で電気泳動表示素子を作成した。なおこの表示素子の分散液は青色分散媒中に白色顔料が分散した液である。

この表示素子を実施例1と同様に試験した結果、白色顔料粒子は正電極側に良好に電気泳動し付着したが、青色染料で表面されているため、青味がかつた白色の表示が得られた。このため色差は1.5と低かつた。またこの時の応答速度は150m秒と遅かつた。

記分散液を注入し、更に注入口を接着剤で封じることにより電気泳動表示素子を作成した。

この表示素子に50Vの直流電圧を印加すると、白色顔料粒子及び緑色顔料粒子は共に正電極側に向つて電気泳動し、この電極にまず白色顔料粒子が付着堆積した後、その上に緑色顔料粒子が付着堆積した結果、正電極側では白色の鮮明な表示が、また負電極側では緑色の鮮明な表示が得られた。次にこの印加電圧の極性を逆にすると、各表示色が反転し、正電極側では緑色の鮮明な表示が、また負電極側では白色の鮮明な表示が得られた。この時の応答速度はミクロホトメーター（ユニオン光学社製MPM-2）で測定した結果、20m秒ときわめて速かつた。またいずれの場合の白と緑との色差も色彩色差計（ミノルタ社製CR-100）で6.7と大きかつた。更に両電極における電圧の極性を10Hzの周波数で交互に反転させて繰返し表示するテストを行なつたところ、同様な色差の表示が約1.0°回

実施例 2

第一の電気泳動性微粒子として酸化チタン白色顔料（石原産業社製タイペークA-100）2.0gを、また第二の電気泳動性微粒子としてカドミウムレツド赤色顔料1.5gを用いた他は実施例1と同じ方法で電気泳動表示素子を作成した。以下これを実施例1と同様に試験した結果、白色顔料粒子及び赤色顔料粒子は共に負電極側に向つて電気泳動し、白色及び赤色の鮮明な表示が得られた。この時の色差は5.0、応答速度は30m秒であつた。なお予め測定した電気泳動速度は白色顔料粒子が500μm/秒、赤色顔料粒子が300μm/秒であり、また電気泳動極性は両粒子ともプラスであつた。

実施例 3

第一の電気泳動性微粒子としてチタンイエロー黄色顔料（石原産業社製タイペークイエローTY-50）1.5gを、また第二の電気泳動性微粒子としてカドミウムレツド橙色顔料

(東洋顔料社製ノーパオレンジ3R) 15% を用いた他は実施例1と同じ方法で電気泳動表示素子を作成した。以下これを実施例1と同様に試験した結果、黄色顔料粒子及び橙色顔料粒子は共に負電極側に向つて電気泳動し、黄色及び橙色の鮮明な表示が得られた。この時の色差は4.5、応答速度は30m秒であつた。なお予め測定した電気泳動速度は黄色顔料粒子が500μm/秒、橙色顔料粒子が250μm/秒であり、また電気泳動極性は両粒子ともプラスであつた。

実施例4

第一の電気泳動性微粒子として成化チタン白色顔料(チツソ社製クロノスRF380Nを、また第二の電気泳動性微粒子としてローダミン系赤色有機螢光顔料(日本触媒工業社製PR112)20%を用いた他は実施例1と同じ方法で電気泳動表示素子を作成した。以下これを実施例1と同様に試験した結果、白色顔料粒子及び赤色顔料粒子は共に正電極側に向つ

て電気泳動し、白色及び赤色の鮮明な表示が得られた。この時の色差は6.5、応答速度は20m秒であつた。なお予め測定した電気泳動速度は白色顔料粒子が800μm/秒、赤色顔料粒子が300μm/秒であり、また電気泳動極性は両粒子ともマイナスであつた。

効 果

以上の如く本発明の電気泳動表示素子は分散液に染料を用いないので、顔料粒子が染着されず、既色も生ぜず、電極間隔を広げる必要がなく、耐候性も向上し、また分散媒に不溶な成分や不純物が含まれず、このため色差の大きい表示が得られ、応答速度が高く、高電圧を必要とせず、しかも分散液の保存性も優れている等の利点を有している。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図(a), (b)は夫々、従来及び本発明の電圧印加時の電気泳動表示素子の一例の断面図である。

1, 1' … 電 極

2 … スペーサー

3 … 着色分散媒 3' … 無着色分散媒

4, 4a, 4b … 電気泳動性微粒子

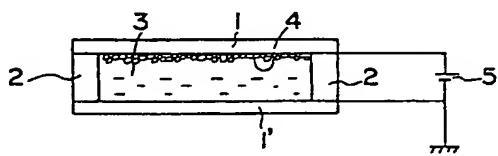
5 … 駆動電源

特許出願人 株式会社 リコ一

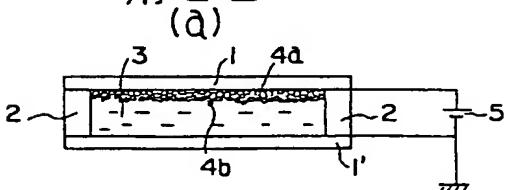
代理人 弁理士 月 村

茂 外1名

第1図



第2図



第2図

